

明 細 書

ポリ乳酸樹脂組成物

技術分野

- [0001] 本発明は、ポリ乳酸樹脂組成物に関するものである。より詳しくは、結晶化速度が速く、耐熱性、成形加工性に優れたポリ乳酸樹脂組成物に関するものである。

背景技術

- [0002] 自然環境保護の見地から、自然環境中で生分解可能な脂肪族ポリエステルに関する研究が精力的に行われている。中でもポリ乳酸は、融点が160ー180℃と高く、透明性に優れるため、例えば、容器、フィルム等の包装材料、衣料、フロアマット、自動車用内装材等の繊維材料、電気、電子製品の筐体や部品等の成形材料として期待されている。しかしながら、ポリ乳酸は、結晶化速度が遅いため、特に、延伸が行われない射出成形等によって製造される場合、成形物は結晶化度が低くなりやすく、60℃前後のガラス転移温度を超えると変形しやすくなるという欠点を有している。結晶化度を上げるために、射出成形時の金型温度を高くし、金型内での冷却時間を長くする方法が試みられているが、この方法では成形サイクルが長くなるため生産性に課題を有する。ポリ乳酸樹脂成形物を高い生産性で製造し、幅広い用途で利用するために、結晶化速度及び結晶化度を高め、成形加工性や耐熱性を改善する試みがなされている。
- [0003] ポリ乳酸樹脂の結晶化速度を高める方法としては、例えば、結晶核剤を添加する方法が知られている。結晶核剤とは、結晶性高分子の一次結晶核となり結晶成長を促進し、結晶サイズを微細化すると共に、結晶化速度を高める働きをする。ポリ乳酸樹脂の結晶核剤としては、特定の粒径以下のタルク及び／又は窒化ホウ素からなる無機粒子(特許文献1参照。)、特定の式で示されるアミド化合物(特許文献2参照。)、特定の式で示されるソルビトール誘導体(特許文献3参照。)、リン酸エステル金属塩及び塩基性無機アルミニウム化合物(特許文献4参照。)等が開示されている。これらの方法は、結晶化速度を速くし、かつ結晶化度を高めることが可能であるが、近年、より高い成形加工性や耐熱性を実現するために、更に有効な結晶核剤の開発が

望まれている。

また、ブロック共重合ポリ(エーテルエステル)の結晶核剤として、ホスホン酸、亜ホスホン酸等の金属塩が有効であることが知られている(特許文献5参照。)

特許文献1:特開平8-3432号公報(特許請求の範囲)

特許文献2:特開平10-87975号公報(特許請求の範囲)

特許文献3:特開平10-158369号公報(特許請求の範囲)

特許文献4:特開2003-192883号公報(特許請求の範囲)

特許文献5:特開昭58-108249号公報(特許請求の範囲)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

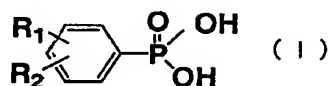
- [0004] 上述のように、ポリ乳酸樹脂成形物を高い生産性で製造し、幅広い用途で利用するために、成形加工性や耐熱性を改善するのに有効な結晶核剤の開発が望まれている。従って、本発明は、ポリ乳酸樹脂の結晶化を促進するのに好適な結晶核剤を添加したポリ乳酸樹脂組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0005] 本発明の目的は、以下の手段によって達成される。

本発明の第一観点は、ポリ乳酸樹脂と、式(I)

[化1]



(式中、 R_1 及び R_2 は、同一でも又は相異なってもよく、水素原子、炭素原子数1ないし10のアルキル基、炭素原子数1ないし10のアルコキシカルボニル基を表す。)で表されるリン化合物の金属塩とを含有するポリ乳酸樹脂組成物である。

その好ましい態様は、以下の通りである。

前記金属塩が、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩及び亜鉛塩からなる群から選択される1種又は2種以上であること、

前記ポリ乳酸樹脂100質量部に対して、前記式(I)で表されるリン化合物の金属塩

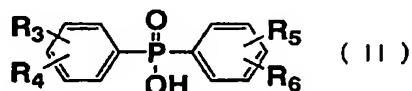
を0.01～10.0質量部含有すること、及び、

前記金属塩の平均粒子径が、0.05～10 μ m、好ましくは0.05～5 μ mであること

。

本発明の第二観点は、ポリ乳酸樹脂と、式(II)

[化2]



(式中、 R_3 、 R_4 、 R_5 、及び R_6 は、同一でも又は相異なってもよく、水素原子、炭素原子数1ないし10のアルキル基、炭素原子数1ないし10のアルコキシカルボニル基を表す。)で表されるリン化合物の金属塩とを含有するポリ乳酸樹脂組成物である。

その好ましい態様は、以下の通りである。

前記金属塩が、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩及び亜鉛塩からなる群から選択される1種又は2種以上であること、

前記ポリ乳酸樹脂100質量部に対して、前記式(II)で表されるリン化合物の金属塩を0.01～10.0質量部含有すること、及び、

前記金属塩の平均粒子径が、0.05～10 μ m、好ましくは0.05～5 μ mであること

。

発明の効果

- [0006] ポリ乳酸樹脂に結晶核剤として特定のリン化合物の金属塩を添加することにより、ポリ乳酸樹脂の結晶化速度を高め、かつ耐熱性、成形加工性に優れたポリ乳酸樹脂組成物を提供することを可能にした。

発明を実施するための最良の形態

- [0007] 本発明のポリ乳酸樹脂とは、ポリ乳酸のホモポリマー又はコポリマーを含む。また、ポリ乳酸のホモポリマー又はコポリマーを主体とした、他の樹脂とのブレンドポリマーであっても良い。他の樹脂としては、ポリ乳酸以外の生分解性樹脂、汎用合成樹脂、汎用合成エンプラ等が挙げられる。ポリ乳酸樹脂がコポリマーの場合、コポリマーの配列様式はランダムコポリマー、交互コポリマー、ブロックコポリマー、グラフトコポリマ

一のいずれであっても良い。

- [0008] ポリ乳酸としては、特に限定はないが、例えば、ラクチドを開環重合させたものや、乳酸のD体、L体、ラセミ体等を直接重縮合させたものが挙げられる。ポリ乳酸の数平均分子量は、一般に、10,000～500,000程度である。また、ポリ乳酸樹脂を熱、光、放射線等を利用して架橋剤で架橋させたものも使用できる。
- [0009] 本発明の式(I)で表されるリン化合物において、式中の R_1 及び R_2 を示す置換基としては、水素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基等の炭素原子数1ないし10のアルキル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素原子数1ないし10のアルコキシカルボニル基が挙げられる。これらの置換基は同一でも又は相異なっているもよい。具体例としては、フェニルホスホン酸、4-メチルフェニルホスホン酸、4-エチルフェニルホスホン酸、4-*n*-プロピルフェニルホスホン酸、4-*i*-プロピルフェニルホスホン酸、4-*n*-ブチルフェニルホスホン酸、4-*i*-ブチルフェニルホスホン酸、4-*t*-ブチルフェニルホスホン酸、3,5-ジメトキシカルボニルフェニルホスホン酸、3,5-ジエトキシカルボニルフェニルホスホン酸、2,5-ジメトキシカルボニルフェニルホスホン酸、2,5-ジエトキシカルボニルフェニルホスホン酸等が挙げられる。
- [0010] 本発明の式(II)で表されるリン化合物において、式中の R_3 、 R_4 、 R_5 、及び R_6 を示す置換基としては、水素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基等の炭素原子数1ないし10のアルキル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素原子数1ないし10のアルコキシカルボニル基が挙げられる。これらの置換基は同一でも又は相異なっているもよい。具体例としては、ジフェニルホスフィン酸、ジ-4-メチルフェニルホスフィン酸、ジ-4-エチルフェニルホスフィン酸、ジ-4-*t*-ブチルフェニルホスフィン酸、ジ-3,5-ジメトキシカルボニルフェニルホスフィン酸、ジ-3,5-ジエトキシカルボニルフェニルホスフィン酸等が挙げられる。
- [0011] 式(I)又は(II)のリン化合物の金属塩としては、1価、2価及び3価の金属を使用することが出来る。これらの金属塩は、2種以上の金属を混合して使用することもできる。金属の具体例としては、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、カリウム、

カルシウム、バリウム、銅、亜鉛、鉄、コバルト、ニッケル等が挙げられる。

式(I)又は(II)のリン化合物と金属のモル比は、特に制限されないが、一般的には、リン化合物／金属のモル比は、 $1/2 \sim 2/1$ の範囲で使用する事が好ましい。また、塩化合物中には塩を形成していないフリーのリン化合物や金属を含まないことが好ましい。

- [0012] 式(I)又は(II)のリン化合物の金属塩の製造方法は特に制限されないが、一般的には、リン化合物及び金属の酸化物、水酸化物又は有機酸塩を、水又は有機溶媒中で混合反応させ、その後、水又は有機溶媒を濾過もしくは留去し、乾燥させることによって、結晶性粉末として得ることができる。また、リン化合物、金属の塩化物及び水酸化ナトリウムを水中で混合反応させることにより、リン化合物の金属塩を析出させ、その後、濾過し、乾燥させることによって得ることもできる。これらの化合物は、市販されている場合には、市販品を使用することもできる。
- [0013] 式(I)又は(II)のリン化合物の金属塩の添加量は、ポリ乳酸樹脂100質量部に対して、0.01～10.0質量部、好ましくは0.02～5.0質量部、更に好ましくは0.03～2.0質量部である。上記添加量が0.01質量部未満であると、ポリ乳酸樹脂の結晶化速度を十分に高めることが困難になる。また、上記添加量が10質量部を超えても、結晶化速度が速くなるわけではない。
- [0014] 式(I)又は(II)のリン化合物の金属塩の平均粒子径は、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下である。ここで、平均粒子径(μm)は、Mie理論に基づくレーザー回折・散乱法により測定して得られる50%体積径(メジアン径)である。平均粒子径が小さいほど、結晶化速度は速くなる傾向があり好ましい。
- [0015] 式(I)又は(II)のリン化合物の金属塩の平均粒子径を $10\mu\text{m}$ 以下にするために、上記の方法で得られた結晶性粉末を、必要に応じて、ホモミキサー、ヘンシェルミキサー、レーディゲミキサー等の剪断力を有する混合機や、ボールミル、ピンディスクミル、パルベライザー、イノマイザー、カウンタージェットミル等の乾式粉碎機で微粉末にすることができる。また、水、水と混合可能な有機溶媒及びこれらの混合溶液を用いたボールミル、ビーズミル、サンドグライNDER、アトライター等湿式粉碎機でも微粉末にすることができる。これらの粉碎下限値は、 $0.05\mu\text{m}$ である。よって、式(I)又は

(II)で表わされるリン化合物の金属塩の平均粒子径は、好ましくは $0.05\sim 10\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.05\sim 5\mu\text{m}$ となる。

[0016] 本発明において、ポリ乳酸樹脂への式(I)又は(II)で表わされるリン化合物の金属塩の配合方法は、特に制限されることなく、公知の方法によって行うことができる。例えば、ポリ乳酸樹脂及び各成分を、それぞれ各種ミキサーで混合し、単軸又は二軸押出機等を用いて混練すればよい。混練は、通常 $150\sim 220^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で行われる。また、各成分を高濃度で含有するマスターバッチを生成し、これをポリ乳酸樹脂に添加する方法も可能である。また、ポリ乳酸樹脂の重合段階で、式(I)又は(II)で表わされるリン化合物の金属塩を添加することもできる。

[0017] 本発明のポリ乳酸樹脂組成物は、公知の無機充填剤を使用することもできる。無機充填剤としては、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、タルク、マイカ、シリカ、カオリン、クレー、ウオラストナイト、ガラスビーズ、ガラスフレーク、チタン酸カリウム、炭酸カルシウム、硫酸マグネシウム、酸化チタン等が挙げられる。これらの無機充填剤の形状は、繊維状、粒状、板状、針状、球状、粉末のいずれでもよい。これらの無機充填剤は、ポリ乳酸樹脂100質量部に対して、300質量部以内で使用できる。

[0018] 本発明のポリ乳酸樹脂組成物は、公知の難燃剤を使用することもできる。難燃剤としては、例えば、臭素系や塩素系等のハロゲン系難燃剤、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン等のアンチモン系難燃剤、水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウム、シリコン系化合物等の無機系難燃剤、赤リン、リン酸エステル類、ポリリン酸アンモニウム、フォスファゼン等のリン系難燃剤、メラミン、メラム、メレム、メロン、メラミンシアヌレート、リン酸メラミン、ピロリン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メラミン・メラム・メレム複塩、アルキルホスホン酸メラミン、フェニルホスホン酸メラミン、硫酸メラミン、メタンスルホン酸メラム等のメラミン系難燃剤、PTFE等のフッ素樹脂等が挙げられる。これらの難燃剤は、ポリ乳酸樹脂100質量部に対して、200質量部以内で使用できる。

また上記成分以外にも、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、衝撃改良剤、帯電防止剤、顔料、着色剤、離型剤、滑剤、可塑剤、相溶化剤、発泡剤、香料、抗菌抗カビ剤、シラン系、チタン系、アルミニウム系等の各種カップリング剤、

その他の各種充填剤、その他の結晶核剤等、一般的な合成樹脂の製造時に、通常使用される各種添加剤も併用することができる。

本発明のポリ乳酸組成物を成形する場合、一般の射出成形、ブロー成形、真空成形、圧縮成形等の慣用の成形法を使用することによって、各種成形品を容易に製造することができる。

実施例

[0019] 以下に実施例、比較例をもって本発明をより詳細に説明する。

合成例1<フェニルホスホン酸マグネシウムの合成>

フェニルホスホン酸[日産化学工業(株)製]1.58g(10.0mmol)、水酸化マグネシウム0.583g(10.0mmol)及び水41gを混合し、80℃で3時間攪拌した後、水を減圧留去し、200℃で乾燥させることによって目的物1.78g(収率99%)を白色結晶として得た。分解温度524℃。

[0020] 合成例2<フェニルホスホン酸ナトリウムの合成>

フェニルホスホン酸[日産化学工業(株)製]1.58g(10.0mmol)に、0.5N水酸化ナトリウム20mL(10.0mmol)を添加し、10分間室温で攪拌した後、水を減圧留去し、乾燥させることによって目的物1.78g(収率99%)を白色結晶として得た。分解温度480℃。

[0021] 合成例3<フェニルホスホン酸亜鉛塩の合成>

フェニルホスホン酸[日産化学工業(株)製]1.58g(10.0mmol)、酢酸亜鉛二水和物2.20g(10.0mmol)及び水72gを混合し、80℃で3時間攪拌した後、スラリーを濾過し、ウェットケーキ中の酢酸を水で十分に洗い流した。その後、150℃で乾燥させることによって目的物2.17g(収率98%)を白色結晶として得た。分解温度541℃。レーザー回折式粒度分布計[(株)セイシン企業製 PRO-7000S]による平均粒子径は4.4μmであった。

[0022] 合成例4<4-tertブチルフェニルホスホン酸ジナトリウムの合成>

1-ブロモ-4-tertブチルベンゼン[東京化成工業(株)製 製品番号B1727]50.0g(234mmol)、亜リン酸トリエチル77.6g(468mmol)及び塩化パラジウム3.3g(19mmol)をフラスコの中に入れ、150℃で反応液を還流させた。7時間後、加熱を停

止し、室温まで冷却した後、1, 2-ジクロロエタンを用いて抽出し、その後、抽出液を水洗し、有機層を濃縮して、粗製4-*t*-ブチルフェニルホスホン酸ジエチルを得た。次に、得られた粗4-*t*-ブチルフェニルホスホン酸ジエチルの混合物に濃塩酸を220 g (2.1 mol) 添加し、110℃で加熱した。12時間後、加熱を停止し、室温まで冷却した。反応混合物をエタノールに溶解させ、濾過を行い、パラジウム化合物を除去した。濾液をそのまま濃縮し、真空乾燥させることで目的物である4-*t*-ブチルフェニルホスホン酸[融点193–194℃、白色固体、収率37% (1-ブロモ-4-*t*-ブチルベンゼンからの収率)] 18.7gを得た。

得られた4-*t*-ブチルフェニルホスホン酸8.50g (39.7 mmol) を、水150 mLとメタノール50 mLの混合溶液に添加して溶解させた。この溶液に、水50 mL中水酸化ナトリウム3.18g (79.4 mmol) の水溶液を滴下し、室温で2時間攪拌した。その後、溶媒を減圧留去し、乾燥させることによって目的物10.3g (収率100%) を白色結晶として得た。分解温度484℃。

[0023] 合成例5<ジフェニルホスフィン酸ナトリウムの合成>

ジフェニルホスフィン酸 (ALDRICH社製 製品番号10, 852-9) 2.18g (10.0 mmol) に、0.5N水酸化ナトリウム20 mL (10.0 mmol) を添加し、10分間室温で攪拌した後、水を減圧留去した。得られた固体を少量のメタノールで洗い、乾燥させることによって目的物2.35g (収率98%) を白色結晶として得た。分解温度469℃。

[0024] 合成例6<フェニルホスホン酸亜鉛塩の合成>

900 mL容量のガラス製ボールミル容器に1 mm ϕ のジルコニアビーズ1000gを仕込み、更にフェニルホスホン酸[日産化学工業(株)製] 17.0g (108 mmol)、酸化亜鉛8.78g (108 mmol) 及び水231gを混合し、170 rpmで、20時間、室温で攪拌した。その後、ジルコニアビーズからスラリーを分離し、分離したスラリーを濾過し、ウェットケーキを十分に水洗した。その後、150℃で乾燥させることによって目的物23.4g (収率98%) を白色結晶として得た。レーザー回折式粒度分布計[(株)セイシン企業製 PRO-7000S]による平均粒子径は1.1 μ mであった。

[0025] 実施例1

ポリ乳酸[数平均分子量72, 000、融点164℃]の5質量%クロロホルム溶液に、合

成例1で得られたフェニルホスホン酸マグネシウムをポリ乳酸に対して1質量%になるように添加し、均一分散させた。次に、シャーレ上で該溶液からクロロホルムを50℃で揮発させ、フィルム状のサンプルを得た。このフィルム状サンプルを小片に切り取り、10℃/分で200℃まで昇温してそのまま5分間保持し、その後、2℃/分で冷却するDSC測定[セイコー電子(株)製 DSC-200]を行った。冷却時に観測されるポリ乳酸の結晶化に由来する発熱ピークの面積から発熱量 ΔH を、発熱ピーク頂点の温度から結晶化温度 T_c を測定した。DSC測定データを図1に、結果を表1に示す。比較例に対して、結晶化に伴う発熱量が増加し、結晶化温度も高くなったことより、結晶化速度が速くなったと考えることができる。

[0026] 実施例2

合成例1で得られたフェニルホスホン酸マグネシウムの代わりに、合成例2で得られたフェニルホスホン酸ナトリウムを用いたこと以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

[0027] 実施例3

合成例1で得られたフェニルホスホン酸マグネシウムの代わりに、合成例3で得られたフェニルホスホン酸亜鉛を用いたこと以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

[0028] 実施例4

合成例1で得られたフェニルホスホン酸マグネシウムの代わりに、合成例4で得られた4-tert-ブチルフェニルホスホン酸ジナトリウムを用いたこと以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

[0029] 実施例5

合成例1で得られたフェニルホスホン酸マグネシウムの代わりに、合成例5で得られたジフェニルホスフィン酸ナトリウムを用いたこと以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

[0030] 実施例6

合成例1で得られたフェニルホスホン酸マグネシウムの代わりに、合成例6で得られたフェニルホスホン酸亜鉛を用いたこと以外は、実施例1と同様に行った。発熱量 Δ

Hは43.7[J/g]、結晶化温度 T_c は133℃であった。

[0031] 比較例1

合成例1で得られたフェニルホスホン酸マグネシウムを使用しなかったこと以外は、実施例1と同様に行った。DSC測定データを図2に、結果を表1に示す。

[0032] 比較例2

合成例1で得られたフェニルホスホン酸マグネシウムの代わりに、タルク[平均粒子径3.5 μ m]を用いたこと以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

[表1]

	結晶核剤	ΔH [J/g]	T_c [℃]
実施例 1	フェニルホスホン酸マグネシウム塩	41.6	128
実施例 2	フェニルホスホン酸ナトリウム塩	40.3	122
実施例 3	フェニルホスホン酸亜鉛塩	42.1	131
実施例 4	4- <i>t</i> -ブチルフェニルホスホン酸ジナトリウム塩	42.2	128
実施例 5	ジフェニルホスフィン酸ナトリウム塩	37.7	113
比較例 1	なし	ピークなし	ピークなし
比較例 2	タルク	33.9	112

[0033] ポリ乳酸樹脂に結晶核剤として特定のリン化合物の金属塩を添加することにより、ポリ乳酸樹脂の結晶化速度を高め、耐熱性、成形加工性に優れたポリ乳酸樹脂組成物を提供することが可能となった。

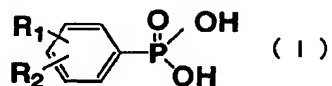
図面の簡単な説明

[0034] [図1]実施例1のDSC測定データである。縦軸は、DSC[示差走査熱量](mW)及びTEMP[温度](℃)を示し、横軸は、時間[Time](min)を示す。また、1は示差走査熱量曲線(DSC vs. Time)を示し、2は温度曲線(TEMP vs. Time)を示す。
[図2]比較例1のDSC測定データである。縦軸は、示差走査熱量[DSC](mW)及び温度[TEMP](℃)を示し、横軸は、時間[Time](min)を示す。また、1は示差走査熱量曲線(DSC vs. Time)を示し、2は温度曲線(TEMP vs. Time)を示す。

請求の範囲

- [1] ポリ乳酸樹脂と、式(I)

[化1]

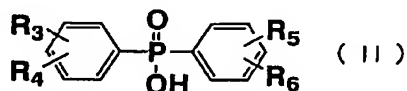


(式中、 R_1 及び R_2 は、同一でも又は相異なっているもよく、水素原子、炭素原子数1ないし10のアルキル基、炭素原子数1ないし10のアルコキシカルボニル基を表す。)
で表されるリン化合物の金属塩とを含有するポリ乳酸樹脂組成物。

- [2] 前記金属塩が、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩及び亜鉛塩からなる群から選択される1種又は2種以上である請求項1に記載のポリ乳酸樹脂組成物。
- [3] 前記ポリ乳酸樹脂100質量部に対して、前記式(I)で表されるリン化合物の金属塩を0.01〜10.0質量部含有する請求項1に記載のポリ乳酸樹脂組成物。
- [4] 前記金属塩の平均粒子径が、0.05〜10 μm である請求項1に記載のポリ乳酸樹脂組成物。

- [5] ポリ乳酸樹脂と、式(II)

[化2]

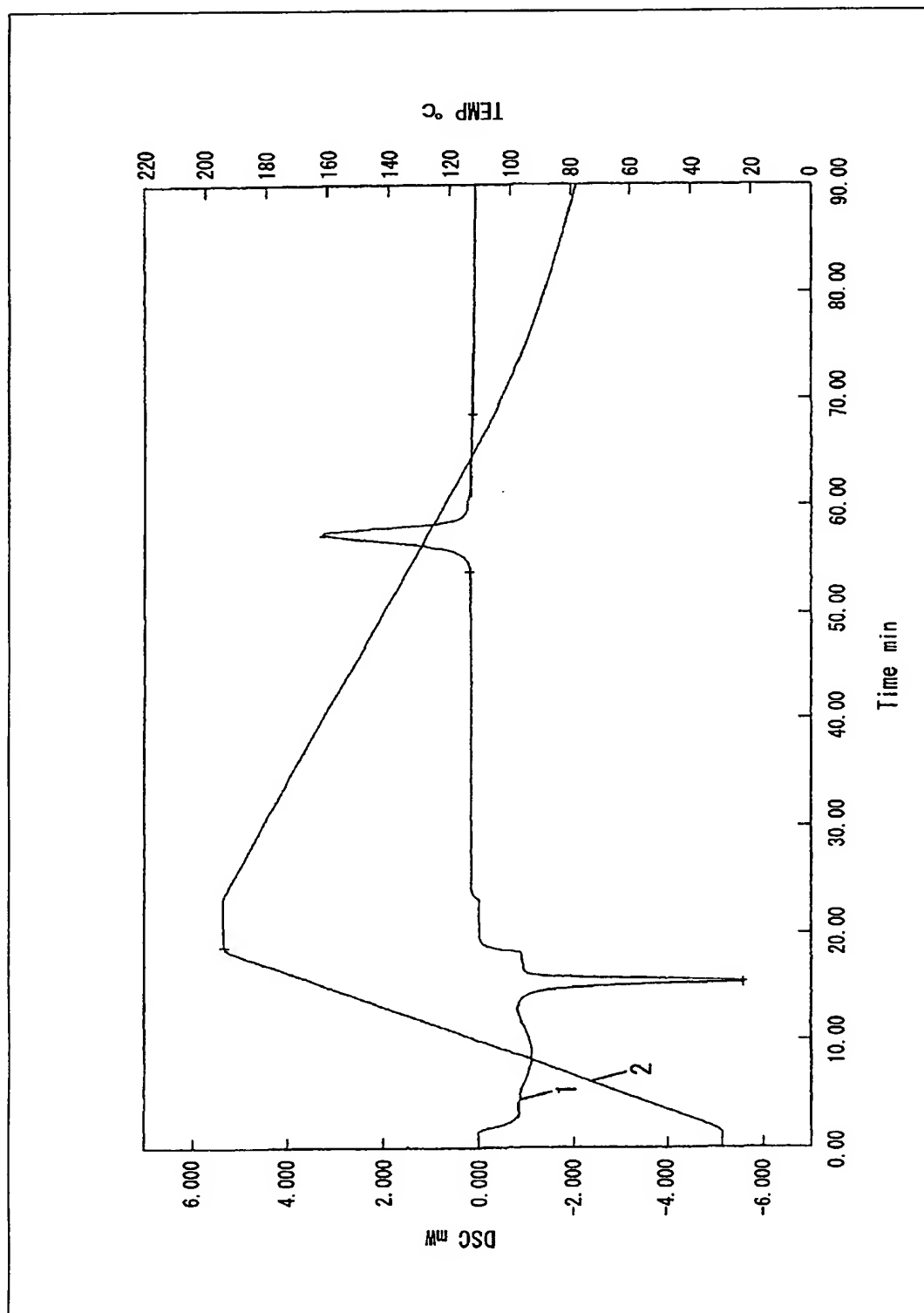


(式中、 R_3 、 R_4 、 R_5 、及び R_6 は、同一でも又は相異なっているもよく、水素原子、炭素原子数1ないし10のアルキル基、炭素原子数1ないし10のアルコキシカルボニル基を表す。)で表されるリン化合物の金属塩とを含有するポリ乳酸樹脂組成物。

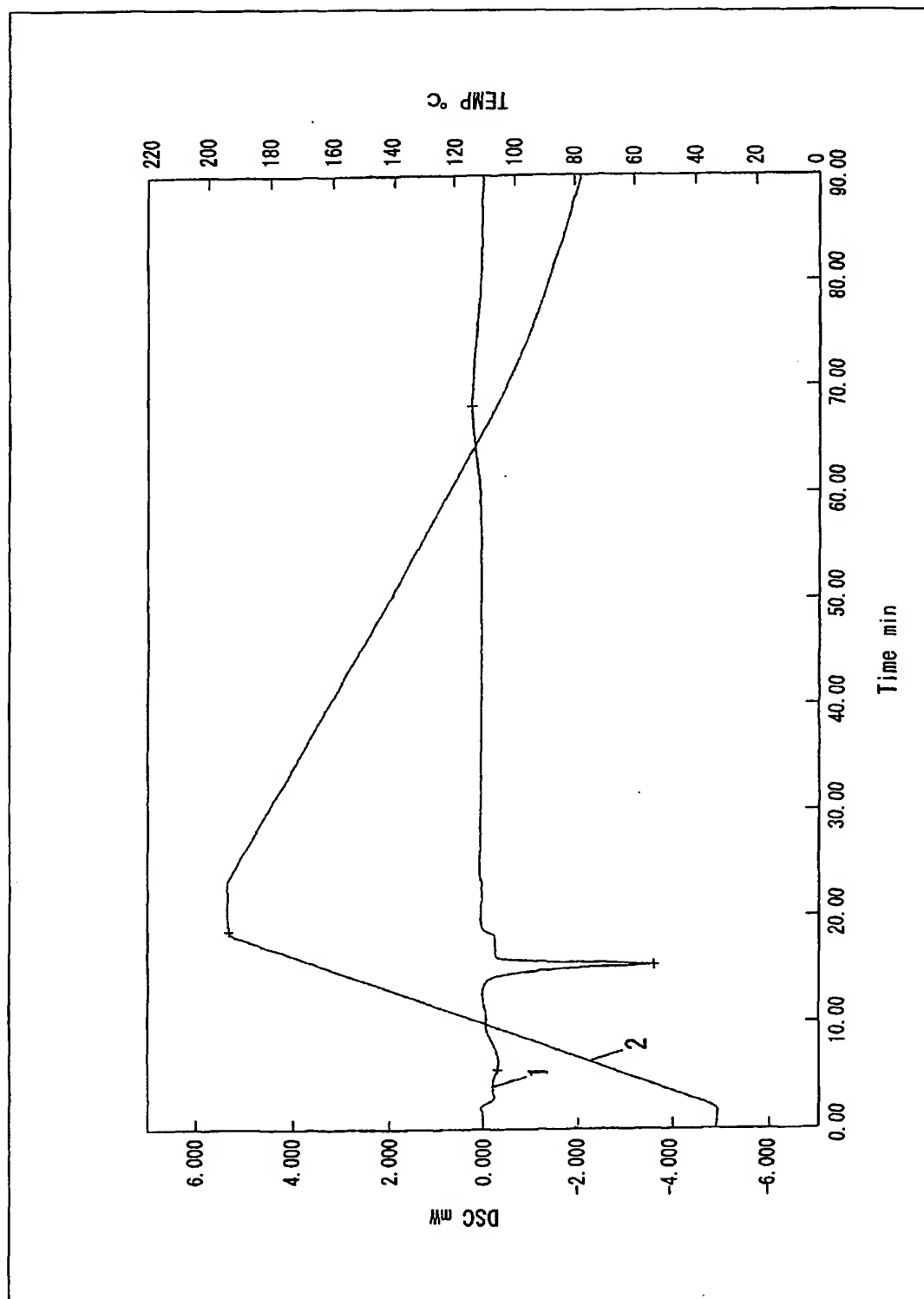
- [6] 前記金属塩が、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩及び亜鉛塩からなる群から選択される1種又は2種以上である請求項5に記載のポリ乳酸樹脂組成物。
- [7] 前記ポリ乳酸樹脂100質量部に対して、前記式(II)で表されるリン化合物の金属塩を0.01〜10.0質量部含有する請求項5に記載のポリ乳酸樹脂組成物。

- [8] 前記金属塩の平均粒子径が、0.05〜10 μ mである請求項5に記載のポリ乳酸樹脂組成物。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005573

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L67/04, C08K5/5313, C08K5/5317

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L67/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-192929 A (Sony Corp.), 09 July, 2003 (09.07.03), Claims 1 to 3; Par. Nos. [0034], [0038] & WO 03/91344 A1 & EP 1498460 A1	1-7
A	JP 10-259083 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 29 September, 1998 (29.09.98), Claims 1 to 3; Par. Nos. [0050], [0057] (Family: none)	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 April, 2005 (07.04.05)Date of mailing of the international search report
26 April, 2005 (26.04.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08L 67/04、C08K 5/5313、C08K 5/5317

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08L 67/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2003-192929 A (ソニー株式会社) 2003.07.09、【請求項1】-【請求項3】、段落【0034】、【0038】 &WO 03/91344 A1&EP 1498460 A1	1-7
A	J P 10-259083 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1998.09.29、【請求項1】-【請求項3】、段落【0050】、【0057】(ファミリーなし)	1-7

C欄の続きにも文献が列挙されている。

PCT/JP2005/005573 に関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.04.2005

国際調査報告の発送日

26.4.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9268